



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006126477/15, 20.07.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
20.07.2006

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2008

(45) Опубликовано: 20.10.2008 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 6402987 A, 11.06.2002. WO  
2005/125596 A1, 29.12.2005. СЛОБОДИН Б.В.,  
СУРАТ Л.Л. Фазообразование в системах  $M_2O$ -  
 $SiO-V_2O_5$  ( $M=Li, Na, K, Rb, Cs$ ). - Журнал  
Неорганической Химии, 2002, т.47, №8,  
с.с.1349-1355.

Адрес для переписки:

620041, г.Екатеринбург, ГСП-145, ул.  
Первомайская, 91, ГУ Институт химии твердого  
тела УрО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Зубков Владимир Георгиевич (RU),  
Тютюнник Александр Петрович (RU),  
СураТ Людмила Львовна (RU),  
Слободин Борис Владимирович (RU),  
Шульгин Борис Владимирович (RU),  
Ищенко Алексей Владимирович (RU),  
Таракина Надежда Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ГУ Институт химии твердого тела УрО РАН (RU),  
ГОУ ВПО Уральский государственный  
технический университет-УПИ (RU)

## (54) СЛОЖНЫЙ ВАНАДАТ СЕРЕБРА В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНОФОРА В КРАСНОЙ И БЛИЖНЕЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ СВЕЧЕНИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении индикаторов и сенсоров ионизирующего и инфракрасного излучения. Готовят исходную смесь ингредиентов, мас. %:  $AgNO_3$  - 39,91÷42,28;  $MSO_3$  - 12,46÷17,3; где М - Са или Sr;  $V_2O_5$  - 42,74÷45,26; тщательным перемешиванием указанных компонентов в присутствии спирта. Затем ее нагревают до 300-

350°C с выдержкой при этой температуре 2-3 ч. После этого снова нагревают до 480-500°C с выдержкой при этой температуре 95-105 ч. Порошок брикетируют и термообработывают при 490-500°C в течение 38-42 ч. Полученный сложный ванадат серебра имеет состав  $Ag_2M(VO_3)_4$ , где М - Са или Sr, и люминесцирует в красной и ближней инфракрасной области вплоть до 840-850 нм. 2 н.п. ф-лы, 2 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006126477/15, 20.07.2006**(24) Effective date for property rights: **20.07.2006**(43) Application published: **27.01.2008**(45) Date of publication: **20.10.2008 Bull. 29**

Mail address:

**620041, g.Ekaterinburg, GSP-145, ul.  
Pervomajskaja, 91, GU Institut khimii  
tverdogo tela UrO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Zubkov Vladimir Georgievich (RU),  
Tjutjunnik Aleksandr Petrovich (RU),  
Surat Ljudmila L'vovna (RU),  
Slobodin Boris Vladimirovich (RU),  
Shul'gin Boris Vladimirovich (RU),  
Ishchenko Aleksej Vladimirovich (RU),  
Tarakina Nadezhda Vladimirovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**GU Institut khimii tverdogo tela UrO RAN (RU),  
GOU VPO Ural'skij gosudarstvennyj  
tekhnicheskij universitet-UIP (RU)**

(54) **COMPLEX SILVER VANADATE AS LUMINOFOR IN RED AND NEAR-INFRARED REGION OF LUMINESCENCE AND METHOD OF ITS OBTAINING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in manufacturing of indicators and sensors of ionising and infrared radiation. Initial mixture of ingredients is prepared, wt %:  $\text{AgNO}_3$  - 39.91÷42.28;  $\text{MCO}_3$  - 12.46÷17.3; where M - Ca or Sr;  $\text{V}_2\text{O}_5$  - 42.74÷45.26; thoroughly mixing said components in presence of alcohol. Then it is

heated to 300-350°C and expose at said temperature for 2-3 hours. After that it is heated again to 480-500°C and expose at said temperature for 95-105 hours. Powder is briquetted and thermally processed at 490-500°C during 38-42 hours. Complex silver vanadate which is obtained has composition  $\text{Ag}_2\text{M}(\text{VO}_3)_4$ , where M - Ca or Sr, and luminesces in red and near-infrared region up to 840-850 nm.

EFFECT: obtaining silver vanadate.

2 cl, 2 dwg, 2 ex

Изобретение относится к новому соединению, конкретно к сложному ванадату серебра состава  $\text{Ag}_2\text{M}(\text{VO}_3)_4$ , где М - Са или Sr, который может быть использован в качестве люминофора в индикаторах и сенсорах электронного излучения в устройствах и системах индикации и визуализации ионизирующих излучений, особо в системах индикации и визуализации, оснащенных чувствительными в красной и ближней инфракрасной областях спектра фотодиодными регистраторами люминесцентных потоков, а также к способу его получения.

В настоящее время в патентной и научно-технической литературе не описаны сложные ванадаты серебра предлагаемого состава и структуры, а также способ их получения.

Известны люминофоры на основе сложных ванадатов редкоземельных элементов состава  $(\text{Y}_{1-d}\text{Tb}_d)\text{VO}_4$ : Eu, где ионы Tb могут быть частично замещены ионами Mg, Ca, Sr, Ba, Zn (патент США №6402987, МПК C09K 11/77, 2002 год). Способ получения известных люминофоров включает получение исходной смеси компонентов, в которую могут входить карбонаты, оксиды, оксалаты и/или нитраты соответствующих металлов. Кроме того, смесь содержит флюс или инертный растворитель, например спирт. Исходную смесь обрабатывают в течение 2-х часов в вибрационной мельнице с использованием в качестве мелющих тел оксида циркония, стабилизированного иттрием. Затем полученный порошок сушат и отжигают при температуре 800-1300°C в течение 3-х часов на воздухе. Получают люминофоры ультрафиолетовой области свечения.

Таким образом, у известных люминофоров свечение в области 700-800 нм практически отсутствует, что не позволяет эффективно использовать их в системах с фотодиодной регистрацией.

Известны сложные ванадаты состава  $\text{A}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ , где A=Na, K, Rb, Cs, которые могут быть использованы в качестве люминофоров (Б.В.Слободин, Л.Л.Сурат "Фазообразование в системах  $\text{Me}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{V}_2\text{O}_5$ ", Журнал неорганической химии, 2002, т.47, №8, с.1349). Известные соединения получены методом твердофазного синтеза.

Однако люминесценция известных метаванадов состава  $\text{A}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ , где A=Na, K, Rb, Cs (B.V.Slobodin, L.L.Surat, V.G.Zubkov, A.P.Tyutyunnik, B.V.Shulgin, A.V.Kruzhlov, V.S.Cheremnykh, A.N.Tcherepanov, G.Svensson, B.Forslund. "Some radioluminescence properties of new cyclic alkaline metal-strontium tetravanadates  $\text{M}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ , where M=Na, K, Rb, Cs", Book of Abstracts International Conference of Inorganic Scintillators and Their Industrial Application, SCINT 2005, Alushta, Ukraine, P.140) характеризуется свечением в зеленой области спектра с максимумами полос при 520-540 нм. Составы  $\text{Rb}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$  и  $\text{Cs}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$  имеют, кроме зеленых полос, дополнительную полосу в красной области спектра с максимумом при 620 нм. Однако инфракрасной люминесценцией (ближний ИК-диапазон) соединения  $\text{A}_2\text{Sr}(\text{VO}_3)_4$ , где A=Na, K, Rb, Cs, не обладают и перспективы их применения в системах с фотодиодной регистрацией отсутствуют.

Задачей изобретения является разработка состава сложных ванадатов серебра, обладающих свойствами, позволяющими использовать их в качестве люминофоров со свечением в красной и ближней инфракрасной областях спектра.

Поставленная задача решена путем применения нового соединения сложного ванадата серебра состава  $\text{Ag}_2\text{M}(\text{VO}_3)_4$ , где М - Са или Sr, в качестве люминофора, излучающего в красной и ближней инфракрасной областях.

Поставленная задача решена также в способе получения сложного ванадата серебра состава  $\text{Ag}_2\text{M}(\text{VO}_3)_4$ , где М - Са или Sr, включающем приготовление исходной смеси ингредиентов, содержащей, мас. %:  $\text{AgNO}_3$  - 39,91÷42,28;  $\text{MCO}_3$  - 12,46÷17,35; где М - Са или Sr;  $\text{V}_2\text{O}_5$  - 42,74÷45,26; тщательным перемешиванием указанных компонентов в присутствии спирта, нагрев приготовленной смеси до 300-350°C с выдержкой при этой температуре 2-3 ч, последующий нагрев до 480-500°C с выдержкой при этой температуре 95-105 ч, после чего порошок брикетируют и термообработывают при 490-500°C в течение 38-42 ч.

Особенностью нового соединения  $\text{Ag}_2\text{M}(\text{VO}_3)_4$ , где М - Са или Sr, относящегося к пространственной группе P4/nbm, в отличие от известного соединения  $\text{A}_2\text{M}(\text{VO}_3)_4$ , где А -

Na, K, Rb, Cs; M - Ca, Sr; также имеющего пространственную группу  $P4/nbm$ , является такое изменение параметров кристаллической решетки (a,b,c), которое вызывает сдвиг спектра экситонной люминесценции в красную и инфракрасную область спектра (см. фиг.1 и фиг.2).

5 Предлагаемый способ может быть осуществлен следующим образом. Для подготовки исходной смеси ингредиентов берут порошкообразные карбонат соответствующего металла (стронция или кальция), пентаоксид ванадия и азотнокислое серебро в соотношении (мас.%):  $AgNO_3$  - 39.91÷42.28;  $MCO_3$  (где M - Ca или Sr) - 12.46÷17.35;  $V_2O_5$  - 42.74÷45.26, тщательно перемешивают в присутствии спирта, затем нагревают до 300-  
10 350°C и выдерживают при этой температуре в течение 2-3 часов, затем нагревают до 480-500°C и выдерживают при этой температуре в течение 95-105 ч, затем порошок брикетируют и термообработывают при 490-500°C в течение 38-42 ч. Готовый продукт подвергают рентгенофазовому и структурному анализу.

15 Исследования, проведенные авторами, позволили сделать вывод о том, что новое соединение состава  $Ag_2M(VO_3)_4$ , где M - Ca или Sr, обладающее свойством, которое позволяет использовать его в качестве люминофора в красной и инфракрасной области свечения, может быть получено только при условии соблюдения всех условий и параметров, заявленных в предлагаемом способе, а именно при содержании ингредиентов в исходной смеси более или менее заявленного интервала значений, то есть при  
20 содержании азотнокислого серебра менее 39,91 мас.% или более 42.28 мас.%, карбоната соответствующего металла более 17,35 мас.% или менее 12.46 мас.% и пентаоксида ванадия менее 42,74 мас.% или более 45.26 мас.%, а также при выходе за заявленные интервалы значений температур и временные интервалы при осуществлении нагрева и термообработки, конечный продукт представляет собой смесь мета-, пиро- и  
25 ортованадатов кальция (или стронция). При этом в спектрах свечения из-за образования дополнительных фаз начинают проявляться зелено-желтые полосы, что снижает эффективность использования их в качестве люминофоров в системах с фотодиодной регистрацией.

Предлагаемое техническое решение иллюстрируется следующими примерами.

30 Пример 1. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: 5.214 г азотнокислого серебра  $AgNO_3$  (42.28 мас.%), 1.536 г карбоната кальция  $CaCO_3$  (12.46 мас.%) и 5.582 г пентаоксида ванадия  $V_2O_5$  (45.26 мас.%), тщательно перемешивают в присутствии спирта, нагревают до 300°C и выдерживают в течение 3-х часов при этой  
35 температуре, затем нагревают до 500°C и выдерживают при этой температуре с периодической перешихтовкой через каждые 10 часов в течение 95 ч, затем порошок брикетируют с последующей термообработкой при 500°C в течение 38 ч с перешихтовкой через каждые 10 ч. Готовый продукт является двойным метаванадодом серебро-кальция  $Ag_2Ca(VO_3)_4$ . Параметры решетки равны  $a=b=10,4427(2)\text{\AA}$ ,  $c=4,9673(1)\text{\AA}$ ,  $V=541,69\text{\AA}^3$ .  
40 Спектр люминесценции состава  $Ag_2Ca(VO_3)_4$  при возбуждении электронным излучением приведен на фиг 1. Спектр люминесценции расположен в красной и ближней инфракрасной области 500-850 нм с максимумом при 672,3 нм, полуширина спектра 191,26 нм.

Пример 2. Готовят смесь исходных ингредиентов, взятых в следующем соотношении: 4.859 г азотнокислого серебра  $AgNO_3$  (39.91 мас.%), 2.112 г карбоната стронция  $SrCO_3$   
45 (17.35 мас.%) и 5.204 г пентаоксида ванадия  $V_2O_5$  (42.74 мас.%), тщательно перемешивают в присутствии спирта, нагревают до 350°C и выдерживают в течение 2-х часов при этой температуре, затем нагревают до 480°C и отжигают при этой температуре с периодической перешихтовкой через каждые 10 часов в течение 105 ч, затем порошок брикетируют с последующей термообработкой при 490°C в течение 42 ч с перешихтовкой через каждые  
50 10 ч. Готовый продукт является двойным метаванадодом серебро-стронция  $Ag_2Sr(VO_3)_4$ . Параметры решетки равны  $a=b=10,6239(2)\text{\AA}$ ,  $c=4,9789(1)\text{\AA}$ ,  $V=561,95\text{\AA}^3$ . Спектр люминесценции при возбуждении электронным излучением приведен на фиг.2. Спектр люминесценции расположен в красной и ближней инфракрасной области 500-840 нм с

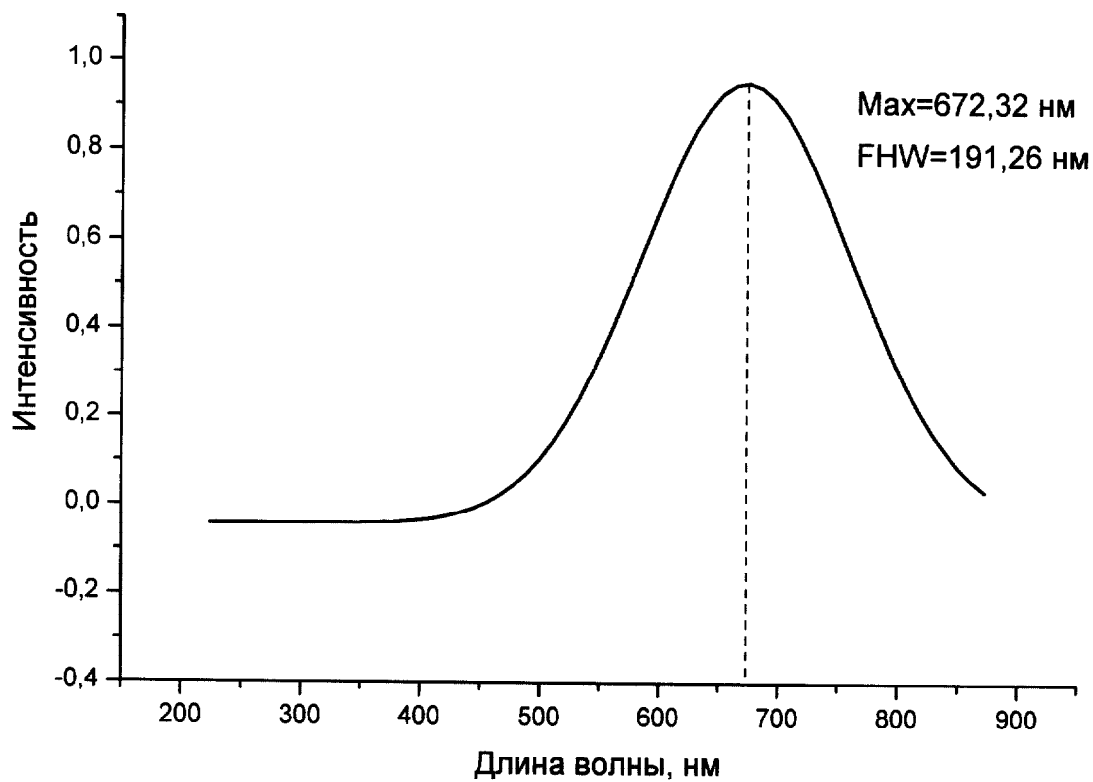
максимумом при 660,7 нм, полуширина спектра 165,8 нм.

Таким образом, в соответствии с техническим решением предлагается новое соединение - сложный ванадат серебра состава  $Ag_2M(VO_3)_4$ , где М - Са или Sr, в качестве люминофора, который имеет полосу свечения, сдвинутую в красную область на ~ 150 нм по сравнению с известным люминофором, то есть предлагаемое новое соединение и способ его получения обеспечивают получение люминофоров на основе ванадатов, имеющих красный спектр свечения, простирающийся в ближнюю инфракрасную область вплоть до 840-850 нм. Такие люминофоры могут быть использованы в системах с фотодиодной регистрацией.

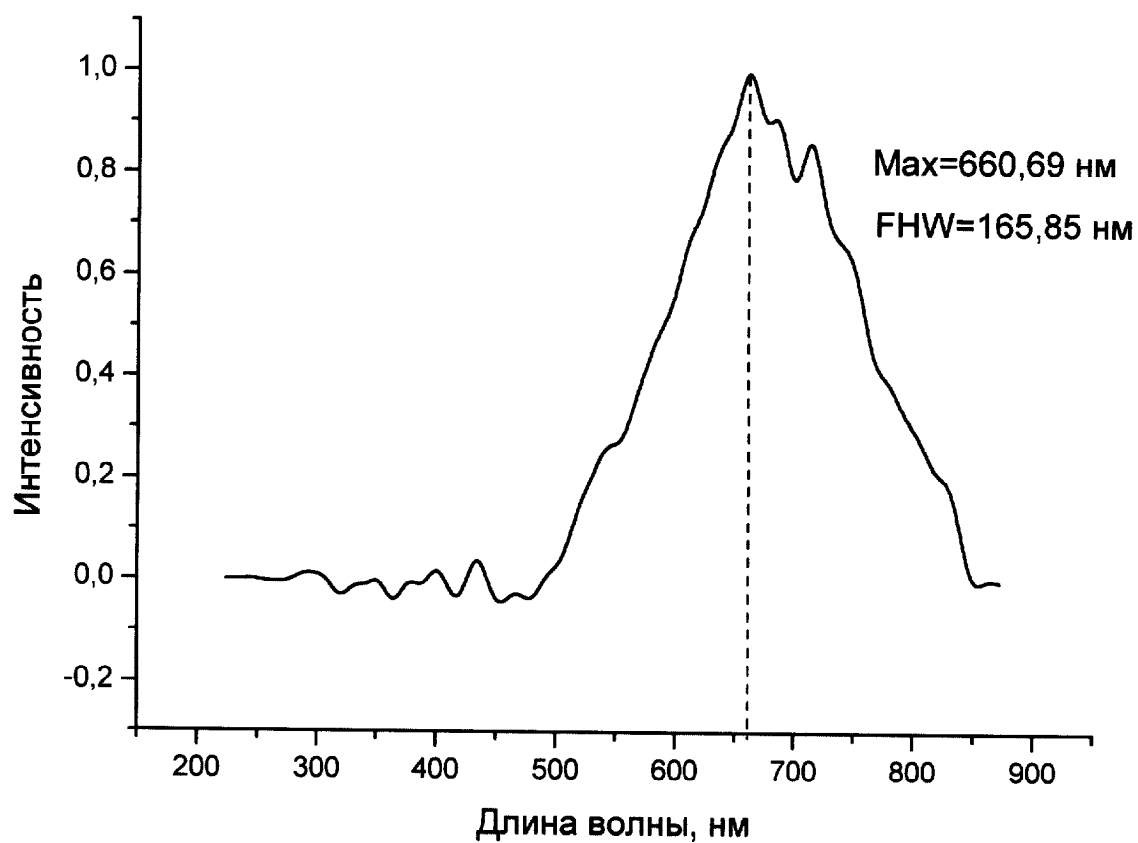
#### Формула изобретения

1. Сложный ванадат серебра состава  $Ag_2M(VO_3)_4$ , где М - Са или Sr, в качестве люминофора, излучающего в красной и ближней инфракрасной области.

2. Способ получения сложного ванадата серебра состава  $Ag_2M(VO_3)_4$ , где М - Са или Sr, включающий приготовление исходной смеси ингредиентов, содержащей, мас. %:  $AgNO_3$  - 39,91÷42,28;  $MCO_3$  - 12,46÷17,35, где М - Са или Sr;  $V_2O_5$  - 42,74÷45,26; тщательным перемешиванием указанных компонентов в присутствии спирта, нагрев приготовленной смеси до 300-350°C с выдержкой при этой температуре 2-3 ч, последующий нагрев до 480-500°C с выдержкой при этой температуре 95-105 ч, после чего порошок брикетируют и термообработывают при 490-500°C в течение 38-42 ч.



Фиг. 1



Фиг. 2



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 336 294** (13) **C2**  
Опубликовано на CD-ROM: MIMOSA RBI 2008/29D RBI200829D

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ИЗВЕЩЕНИЯ К ПАТЕНТУ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

---

**ММ4А** Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **21.07.2010**

Дата публикации: **10.12.2011**

---

RU 2 336 294 C 2

RU 2 336 294 C 2